

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

-3- BASIC DOC.-

DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

G21F1/08

N° de publication :

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 608 828

(21) N° d'enregistrement national :

86 17669

(51) Int Cl<sup>4</sup> : G 21 F 1/08.

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(12)

(22) Date de dépôt : 17 décembre 1986.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOPI « Brevets » n° 25 du 24 juin 1988.

(60) Références à d'autres documents nationaux appa-  
rentés :

(71) Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-  
MIQUE, Etablissement de Caractère Scientifique, Tech-  
nique et Industriel. — FR.

(72) Inventeur(s) : Jacques Devillard.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : Brevatome.

DOC

(54) Procédé de réalisation d'un matériau composite, en particulier d'un matériau composite neutrophage.

(57) Procédé de fabrication d'un matériau composite.

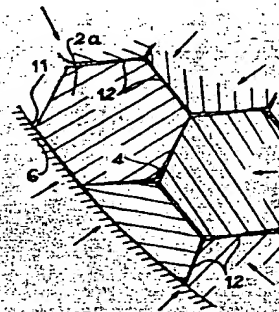
Le matériau est constitué d'un métal ou d'un alliage de ce  
métal constituant une matrice et d'un élément dispersoïde 4  
ou d'un composé dispersoïde combiné à la matrice par une  
dispersion de l'élément ou du composé à l'intérieur de la  
matrice. Il comporte les étapes suivantes :

— on conditionne le matériau de la matrice sous forme de  
particules sphériques d'un diamètre supérieur à 300 microns.

— on dépose les particules de l'élément ou du composé  
dispersoïde 4 sur les particules du matériau constituant la  
matrice.

— on introduit les particules de matériau constituant la  
matrice revêtues des particules du composé dispersoïde dans  
un moule 6 présentant une cavité 11 de forme intérieure  
correspondant à une forme de pièce à obtenir.

— on soumet les particules du matériau constituant la  
matrice enrobée à un frittage par compression isostatique à  
chaud.



FR 2 608 828 - A1

PROCEDE DE REALISATION D'UN MATERIAU COMPOSITE, EN PARTICULIER  
D'UN MATERIAU COMPOSITE NEUTROPHAGE.

DESCRIPTION

5 Les matériaux neutrophages, qui sont couramment utilisés dans l'industrie nucléaire, ont pour fonction d'absorber les neutrons produits au cours de réactions atomiques et d'assurer une protection du personnel et de l'environnement contre ces rayonnements.

10 On utilise généralement le bore pour réaliser ces matériaux neutrophages. Il est souhaitable que la quantité de ce métal utilisée ne soit pas excessivement importante étant donné son prix élevé.

15 En outre, un matériau neutrophage devrait présenter une grande légèreté afin de ne pas alourdir les structures, particulièrement si celles-ci sont transportables, comme un château de protection qui doit circuler par la route ou par voie ferrée.

20 Enfin, un matériau neutrophage devrait présenter une bonne résistance à la corrosion étant donné que pour certaines applications, comme les dissolvants chimiques utilisés pour le retraitement de combustibles irradiés, les matériaux neutrophages sont en contact avec de l'acide nitrique bouillant.

25 L'invention concerne précisément un matériau composite neutrophage constitué d'une matrice, par exemple métallique, à l'intérieur de laquelle on a dispersé un élément dispersoïde présentant de bonnes propriétés d'absorption des neutrons.

On connaît déjà des procédés permettant de réaliser un matériau composite par frittage.

30 A titre d'exemple, l'article "The mechanism of mechanical alloying" (J.S. Benjamin et T.E. Volin) paru dans la revue Metallurgical Transactions, vol. 5, août 1974, pp. 1929-1934 décrit un procédé d'incrustation qui permet de produire un matériau composite par la dispersion d'une phase insoluble

constituée par exemple d'oxydes réfractaires et l'addition d'éléments tels que l'aluminium et le titane. La dispersion des éléments se produit par des soudures à froid et des fractures répétées des particules de poudre libre. Afin d'obtenir une  
5 faible distance entre les particules, la granulométrie de la poudre est choisie dans un intervalle de très faible granulométrie (diamètre inférieur à 50 microns). Cette technique permet ainsi d'incorporer des particules durcissantes microniques au sein des grains de poudre avant frittage. Cette technique  
10 permet en particulier de stabiliser l'homogénéité du mélange avant toute manipulation des lots de poudre.

Toutefois, dans le cas de l'élaboration d'un matériau neutrophage composite par frittage, les propriétés de résistance au fluage et les caractéristiques de fatigue ne sont pas  
15 essentielles. La réalisation d'un réseau de phase dispersée avec une maille de diamètre compris entre 100 et 1000 microns est suffisante pour cette application. Par suite, le procédé exposé ci-dessus est inutilement complexe et coûteux.

La présente invention a précisément pour objet un  
20 procédé de réalisation par frittage d'un matériau composite, qui permet d'obtenir de manière simple, rapide et peu coûteuse un réseau de phase dispersée présentant des caractéristiques mécaniques et chimiques qui le rendent particulièrement apte à être utilisé en tant que matériau neutrophage, en particulier  
25 dans l'industrie nucléaire.

Plus précisément, l'invention concerne un procédé de fabrication d'un matériau composite constitué d'un métal ou d'un alliage de ce métal constituant une matrice et d'un élément dispersoïde ou d'un composé dispersoïde combiné à ladite matrice  
30 par une dispersion de l'élément ou du composé à l'intérieur de la matrice, caractérisé en ce que :

- on conditionne le matériau de la matrice sous forme de particules sphériques d'un diamètre supérieur à 300 microns ;
- on dépose les particules de l'élément ou du composé dispersoïde  
35 sur les particules du matériau constituant la matrice,

- on introduit les particules de matériau constituant la matrice revêtues des particules du composé dispersoïde dans un moule présentant une cavité de forme intérieure correspondant à une forme de pièce à obtenir,
- 5 - on soumet les particules du matériau constituant la matrice enrobée à un frittage par compression isostatique à chaud.

De préférence, on dépose l'élément dispersoïde sur la poudre constituant la matrice par voie humide en mélangeant la poudre de la matrice et la poudre de l'élément dispersoïde avec  
10 une quantité d'un liant organique.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront encore à la lecture de la description qui suit d'un exemple de réalisation donné à titre illustratif et nullement limitatif en référence aux figures annexées, sur lesquelles :

- 15 - la figure 1 illustre l'étape d'enrobage des particules selon le procédé de l'invention,
- la figure 2 est une vue en coupe d'un moule dans lequel les particules enrobées sont introduites,
- la figure 3 montre la déformation des particules  
20 sphériques au cours de l'opération de frittage.

Le matériau composite réalisé selon le procédé de l'invention est préparé à partir de particules métalliques 2 d'un diamètre relativement important, à savoir supérieur à 300 microns. Ces particules sont réalisées en un métal, ou un alliage  
25 d'un métal et sont destinées à constituer la matrice du composite. Elles sont revêtues par un dépôt constitué de particules de la phase à disperser, cette phase devant être insoluble dans la matrice dans les conditions de pression et de température d'utilisation du matériau. Ces particules encore  
30 appelées éléments dispersoïdes sont un élément simple ou un composé. Elles sont préparées sous la forme de particules sphériques 4 de diamètre beaucoup plus faible que les particules de la matrice. Ce diamètre est de l'ordre du micron. Pour la réalisation d'un matériau composite neutrophage, on utilisera de  
35 préférence le B.C. en raison de ses bonnes propriétés d'absorption

des neutrons.

Le dépôt peut être obtenu par tout procédé connu à la portée de l'homme de l'art, en particulier par voie sèche ou par voie humide.

5 On peut par exemple, comme illustré sur la figure 1, déposer les particules de  $B_4C$  sur les particules de titane par dragéification par voie humide en mélangeant les particules de  $B_4C$ , les particules de titane avec un liant organique tel que de l'huile de vaseline.

10 Les particules enrobées sont ensuite introduites dans un moule 6 (voir figure 2) présentant une cavité interne reproduisant la forme de la ou des pièces à obtenir. L'empilage compact des particules revêtues est ensuite fritté et densifié en compression isostatique à chaud sous une pression très élevée, 15 par exemple 1000 bars. Les pièces ainsi obtenues sont ensuite retirées du moule, et séparées l'une de l'autre. Pour obtenir un matériau neutrophage ou non pouvant présenter une corrosion accélérée avec le milieu extérieur, la compression isostatique à chaud est avantageusement réalisée à l'aide d'un moule 6 20 céramique dont la paroi interne 11 est en verre d'épaisseur faible. A chaud, le verre plastique épouse parfaitement la forme en cours de densification et constitue après refroidissement une barrière efficace contre une corrosion ultérieure ou une attaque chimique due à un milieu extérieur agressif.

25 Les avantages du procédé de l'invention qui vient d'être décrit sont les suivants :

Les particules de grand diamètre qui sont utilisées sont faciles à revêtir étant donné qu'elles présentent une surface spécifique réduite. En d'autres termes, la surface de ces 30 particules rapportée à leur volume est plus faible que pour des particules de diamètre plus faible comme celles que l'on utilise dans les procédés de l'art antérieur.

Les particules revêtues, assemblées dans un moule présentant la forme de la pièce à réaliser, forment un empilage compact laissant à vert (à cru) une forte porosité, de l'ordre de 35



30 à 50% de la densité théorique.

La présence d'un liant organique permet de conserver une distribution homogène de la phase dispersée dans la pièce composite durant toutes les opérations de manipulation des poudres sans risque de ségrégation, c'est-à-dire sans risque de voir apparaître des zones dans lesquelles les particules de titane se séparent des particules de  $B_4C$  comme cela pourrait en effet se produire pendant la période de remplissage du moule, ce qui conduirait à l'obtention d'un matériau composite présentant des zones de fragilité.

Au cours de la phase de frittage, sous l'effet de la pression isostatique, les particules sphériques se déforment et prennent la forme de polyèdres 2a, comme représenté sur la figure 3. Cet écoulement à chaud du métal au cours du corroyage conduit à l'élimination de la porosité mentionnée précédemment. Il brise localement le revêtement de particules de  $B_4C$ . Les particules de titane sont ainsi mises à nu et viennent en contact les unes avec les autres directement en certains points de leur périphérie, sans interposition de composé dispersé entre elles. Sous l'effet de la température et de la pression se produit le corroyage, c'est-à-dire un soudage des particules de titane entre elles par formation de ponts de diffusion. Ce corroyage est nécessaire à la bonne intégrité du composite après frittage car il permet une liaison rigide des grains ou particules de titane entre elles, ce qui conduit à obtenir un matériau présentant une bonne résistance mécanique.

En conséquence, le composite présente une structure qui, en dépit d'une répartition régulière des particules de composé dispersé entre les particules de titane, pourrait être qualifiée d'hétérogène, dans la mesure où, à certains endroits, les particules métalliques de la matrice sont directement liées les unes aux autres. Les îlots de phase dispersée sont répartis dans les joints de polyèdres résultant de la déformation des particules métalliques sphériques.

#### EXEMPLE DE REALISATION



On a réalisé un matériau composite neutrophage constitué d'une matrice en alliage de titane et d'une dispersion de  $B_4C$ .

5 On a mélangé pendant dix à quinze minutes 1750 g de poudre d'alliage de titane ou de titane constituée de particules sphériques fondues ou frittées de diamètre compris entre 300 et 1000 microns, avec 750 g de poudre micronique de  $B_4C$  et quelques gouttes d'huile de vaseline. La concentration en liant, à savoir l'huile de vaseline, a été réalisée de telle façon que la poudre  
10 de  $B_4C$  adhère à la surface des particules de titane sans aggrégation de ces dernières.

Les poudres ainsi revêtues sont introduites dans une enveloppe 6 métallique ou en matériau céramique présentant une ou des cavités internes 10 reproduisant la ou les pièces à fritter et dont la paroi interne 11 est en verre.  
15

Dans l'exemple réalisé, des sphères composites ont été moulées dans un moule en céramique formant un chapelet de sphères 10 de 14 mm de diamètre. Les moules 6 sont dégazés à une température comprise entre 100 et 300°C sous vide avant d'être  
20 scellés.

La compression isostatique à chaud est réalisée à 1000°C sous une pression de 1000 bars d'argon pendant trois heures.

Après compression, le moule 6 est éliminé. On obtient  
25 des sphères de matériau composite présentant une bonne résistance mécanique à l'écrasement. Le film de verre restant à la surface des sphères dudit matériau composite est une barrière efficace contre la corrosion ou contre une attaque chimique ultérieure (par exemple : acide nitrique brouillant).

## REVENDECATIONS

1. Procédé de fabrication d'un matériau composite constitué d'un métal ou d'un alliage (2) de ce métal constituant une matrice et d'un élément dispersoïde (4) ou d'un composé dispersoïde combiné à ladite matrice par une dispersion de l'élément ou du composé à l'intérieur de la matrice, caractérisé en ce que :

- on conditionne le matériau de la matrice (2) sous forme de particules sphériques d'un diamètre supérieur à 300 microns ;
- on dépose les particules de l'élément ou du composé dispersoïde (4) sur les particules du matériau constituant la matrice,
- on introduit les particules de matériau constituant la matrice revêtues des particules du composé dispersoïde dans un moule (6) présentant une cavité (10) de forme intérieure correspondant à une forme de pièce à obtenir,
- on soumet les particules du matériau constituant la matrice enrobée à un frittage par compression isostatique à chaud.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on dépose l'élément dispersoïde (4) sur la poudre constituant la matrice (2) par voie humide en mélangeant la poudre de la matrice et la poudre de l'élément dispersoïde avec une quantité d'un liant organique.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que ledit liant organique est de l'huile de vaseline.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la pression de frittage est de l'ordre de 1000 bars et qu'elle est maintenue pendant trente minutes.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'élément dispersoïde est constitué de particules de B.C. dont le diamètre est de l'ordre du micron.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le moule présentant une cavité (10) de forme intérieure correspondant à une forme de pièces à obtenir est réalisé en céramique ou en métal.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la paroi interne (11) du moule (6) est en verre de faible épaisseur.

5 8. Matériau composite obtenu par le procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'un film de verre appliqué sur la surface extérieure dudit matériau constitue une barrière efficace contre la corrosion ou contre une attaque chimique.

10 9. Matériau composite selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'il est constitué d'une matrice en alliage de titane et d'une dispersion de  $B_4C$ .

1 / 1

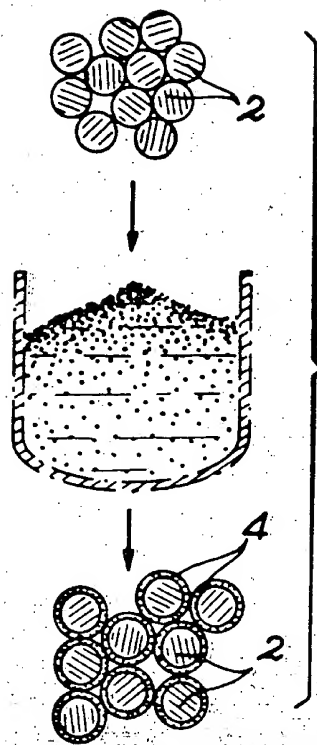


FIG. 1

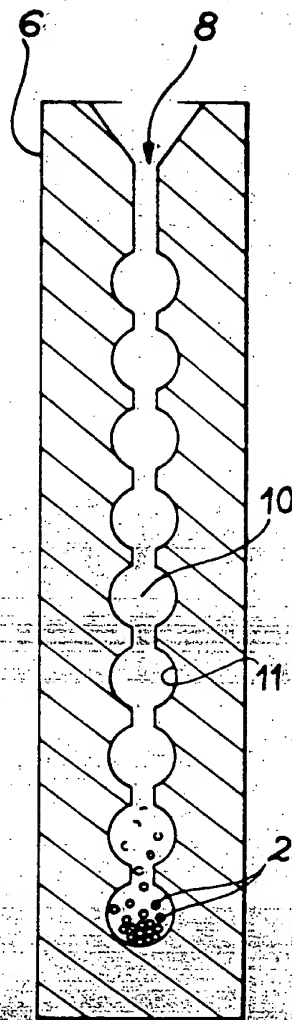


FIG. 2

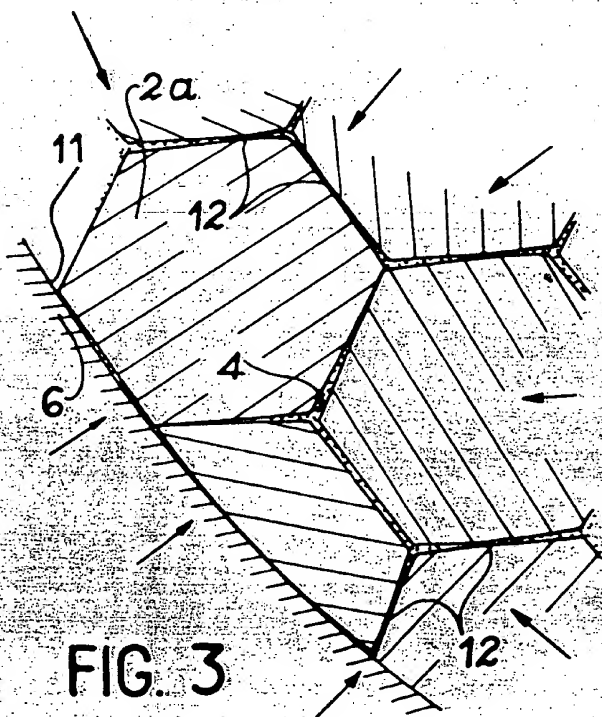


FIG. 3